

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-263155

(P2004-263155A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04	4J039
// C09B 47/24	C09B 47/24	

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-90345 (P2003-90345)
 (22) 出願日 平成15年3月28日 (2003. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-120064 (P2002-120064)
 (32) 優先日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-263295 (P2002-263295)
 (32) 優先日 平成14年9月9日 (2002. 9. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-3448 (P2003-3448)
 (32) 優先日 平成15年1月9日 (2003. 1. 9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100072844
 弁理士 萩原 亮一
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (74) 代理人 100123331
 弁理士 石川 祐子
 (72) 発明者 福本 浩
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
 セイコーエプソン株
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び記録物

(57) 【要約】

【課題】 耐ガス性、耐光性に優れ、ブロンズ現象の生じない印刷物を作成できるインク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、下記の式(1)で表される金属フタロシアニン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩とを含んでなることを特徴とするインク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物。

【化4】

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、水とシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含んでなることを特徴とするインク組成物。

【請求項 2】

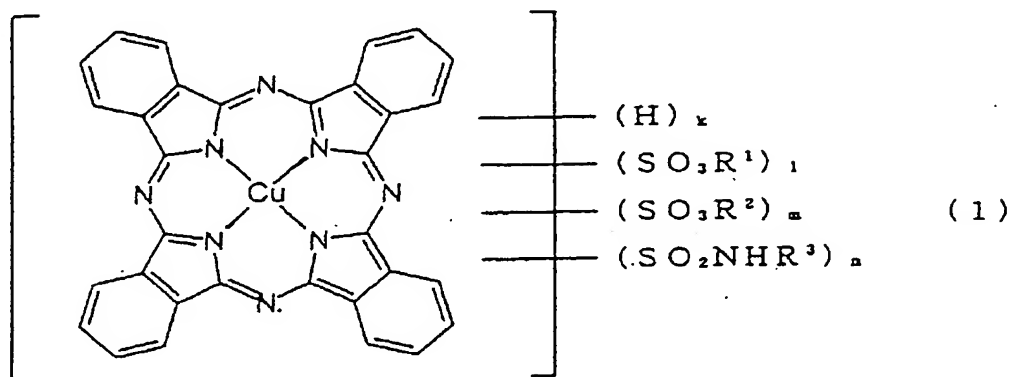
前記シアン系染料が、金属フタロシアニン系染料である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記金属フタロシアニン系染料が、下記の式 (1) で表わされる銅フタロシアニン系染料である、請求項 2 に記載のインク組成物。

10

【化 1】



20

[式中、R¹ は、H、アルカリ金属または-NH₄を表し、R² は、アルカリ金属または-NH₄を表し、R³ は、H、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、k、l、nは、それぞれ0～3、mは、1～4の自然数であり、且つk+l+m+n=4である。]

【請求項 4】

30

前記銅フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー 86、87及び／又は199である、請求項 3 に記載のインク組成物。

【請求項 5】

前記金属フタロシアニン系染料が、可視域 (400～800 nm) における吸収スペクトルが波長590～650 nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項 2～4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 6】

前記金属フタロシアニン系染料が、可視域 (400～800 nm) における吸収スペクトルが波長590～615 nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項 2～4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

40

【請求項 7】

前記金属フタロシアニン系染料が、可視域 (400～800 nm) における吸収スペクトルが波長590～605 nmに最大吸収ピークを有する染料である、請求項 2～4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】

前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、カルボキシル基を1つ有する芳香族化合物及び／又はその塩である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 9】

前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格を持つ化

50

合物及び／又はその塩である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 10】

前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基と、 $-OR$ 基 ($R: C1 \sim C6$ のアルキル基) とを有する化合物及び／又はその塩である、請求項 9 に記載のインク組成物。

【請求項 11】

前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基を一つと、 $-OR$ 基 ($R: C1 \sim C6$ のアルキル基) を一つとを有する化合物及び／又はその塩である、請求項 10 に記載のシアンインク組成物。

【請求項 12】

前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、2 位にカルボキシル基を有する化合物及び／又はその塩である、請求項 9～11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】

前記 2 位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸及びそれらの塩の少なくとも一種である、請求項 12 に記載のインク組成物。

【請求項 14】

前記塩が、リチウム塩である、請求項 1、請求項 8～13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 15】

前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して 0.1～10 重量% 含んでなる、請求項 1～14 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 16】

前記シアン系染料と、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有比率が、1:0.5～1:10 の範囲である、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 17】

更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなる、請求項 1～16 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 18】

前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤である、請求項 17 に記載のインク組成物。

【請求項 19】

前記ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して 0.1～5 重量% 含んでなる、請求項 17 または 18 に記載のインク組成物。

【請求項 20】

更に、浸透促進剤を含んでなる、請求項 1～19 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 21】

前記浸透促進剤が、グリコールエーテルである、請求項 20 に記載のインク組成物。

【請求項 22】

20℃におけるインク組成物の pH が、8.0～10.5 である、請求項 1～21 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 23】

インクジェット記録方法において用いられる、請求項 1～22 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 24】

前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、請求項 23 に記載のインク組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 25】

インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項 1～22 のいずれか一項に記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 26】

請求項 1～24 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて記録された、又は請求項 25 に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、インクジェット記録に好適なインク組成物、特に、印刷物堅牢性（主に耐ガス性、耐光性）、耐ブロンズ性に優れたインク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録は、微細なノズルからインク組成物を小滴として吐出し、文字や画像（以下、単に「画像」ということもある。）を記録媒体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては、電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインク組成物を断続的に吐出して記録媒体表面に文字や画像を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインク組成物を吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や画像を記録する方法等が実用化されている。

20

【0003】

また、インクジェット記録用のインク組成物としては、安全性や印字特性の面から各種染料を水または有機溶剤、あるいはそれらの混合液に溶解させたものが一般的であるが、様々な特性において、万年筆やボールペンの様な筆記具用インク組成物に比較し、より厳密な条件が要求される。

【0004】

特に、近年になって、広告用の印刷物の作成にインクジェットプリンタが採用されるようになって来ていることもあって、複数のインク組成物を使用してカラー画像を形成する際には一段と厳しい要求がなされるようになってきている。

30

なぜなら、複数のインク組成物によって形成されたカラー画像にあつては、一色でも色相の劣るものが存在すると、その色相のために画像全体としての色バランスが劣り、品質の高い画像が得られがたいことになるからである。

インク組成物（特に、色材として金属フタロシアニン系染料を使用した場合）においては、ベタ印刷（100 % Duty の塗りつぶし印刷）など高 Duty で印刷を行った部分に赤浮き現象（以下、「ブロンズ現象」という）が見られる等がある。このような場合、画像全体としての色バランスが不均一となって画像品質を低下させるため、その改善が望まれている。

また、近年では写真調に近い風合いを持つ記録媒体として光沢紙が多く採用されるようになってきているが、特定の色がブロンズ現象を起こすことにより印刷物表面での光沢感にバラツキが生じ、画像の風合いを著しく損ねてしまうことから、画像全体の光沢感を保つ観点からも、その改善が強く望まれるところである。

40

【0005】

また、上記のようなインク組成物を用いて作成された印刷物が、室内は勿論のこと室外にも設置されることがあるため、太陽光を初めとして種々の光や外気（オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物等）に晒されることとなり、耐光性、耐ガス性に優れたインク組成物の開発がなされているが、特に、染料自体の面から耐ガス性の改善を図ったシアンインク組成物においてブロンズ現象が目立ちその改善が望まれている。

【0006】

50

また、インクジェット記録用インク組成物において、水に対する溶解性の乏しい染料を用いた場合などにおいて、酸性度の強い記録媒体に印刷を行うと、いわゆるブロンズ現象が起ることが知られている。

この対策としてpH維持剤としてアルコールアミン類を添加することや、紙中への浸透力を上げることが一般的に行われている。基本的にブロンズ現象は紙表面でインク組成物が乾燥することによる、染料の結晶化が原因とされ、上記方法はこの溶解性を上げることにより結晶化を防ぐ、もしくは結晶化する前に紙中に浸透させるという観点から、有効である。しかしながら、前者は添加によりpHが容易に11付近に上昇してしまい、プリンタのノズルの腐食を引き起こすことや、さらには人体への影響が懸念され、後者は浸透性が過剰に増した場合、いわゆるブリード現象等その他の印刷品質の悪化が引き起こされ、万 10

全の解決策ではない。これらに代わる対策として、この課題を解決する為に2-オキソ-オキサゾリドンや、1,3-ビス(βヒドロキシエチル)尿素を添加したインク組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

また、塩基性アミノ酸を添加することでこの課題の解決を図ったインク組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

しかし、残念ながら、本発明者らの種々の調査・研究の結果から、上記に記載されているような対策を用いても、印刷物堅牢性(主に耐光性・耐ガス性)に優れたシアン系染料を用いたインク組成物においては、ブロンズ現象の解消・緩和にはなんら効果がないことが判明した。 20

【0007】

【特許文献1】

特開平6-25575号公報

【特許文献2】

特開平7-228810号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記のような事情を考慮してなされたものであって、その目的とするところは、印刷物堅牢性(主に耐ガス性、耐光性)に優れたインク組成物を提供すること、とりわけ、耐ガス性(耐オゾン性、耐窒素酸化物性)とブロンズ現象の改善の点で一段 30と優れたインク組成物を提供すること、更に耐目詰り性の点でも改善されたインク組成物を提供すること、それらを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、種々の公知のシアン系染料の耐光性、耐ガス性、ブロンズ現象の防止策等について更なる調査・研究を続けた結果、シアン系染料を含有するインク組成物にカルボキシル基を有する芳香族化合物及び/又はその塩を添加したところ、印刷物堅牢性、ブロンズ現象に改善が見られること、特定のシアン染料に対しては一段とその改善が見られること、さらには添加するカルボキシル基を有する化合物の塩がリチウム塩である場合、ブ 40ロンズ現象の改善効果も著しく優れ、耐目詰り性においても著しく良好な結果を示すことを見いだした。また、カルボキシル基を有する化合物及び/又は塩の中でも芳香環に-O-R基(RはC1~C6のアルキル基)を有する化合物及び/又は塩を用いた場合には、耐窒素酸化物性に優れることなどを見だし、これらの知見に基づき本発明を完成したものである。

【0010】

1. 本発明に係るインク組成物は、少なくとも、水とシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び/又はその塩を含んでなることを特徴とする。

【0011】

2. 本発明に係るインク組成物は、前記1に記載のシアン系染料が、金属フタロシアニン 50

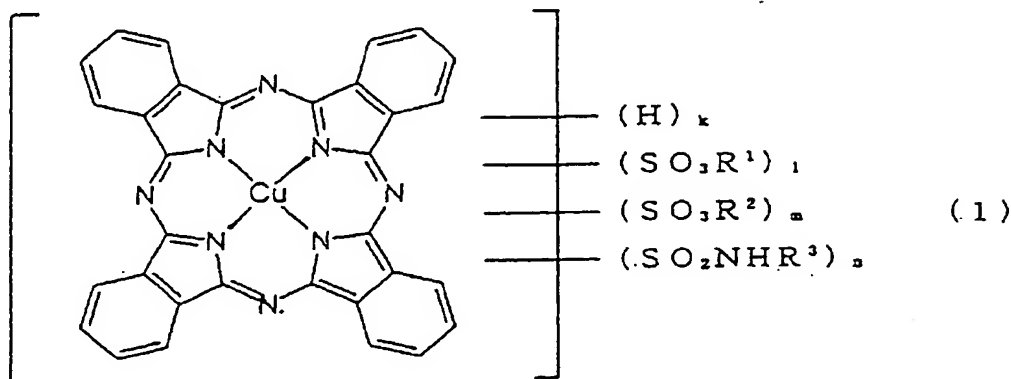
系染料であることを特徴とする。

【0012】

3. 本発明に係るインク組成物は、前記2に記載の金属フタロシアニン系染料が、下記の式(1)で表わされる銅フタロシアニン系染料であることを特徴とする。

【0013】

【化2】



10

[式中、 R^1 は、H、アルカリ金属または $-NH_4$ を表し、 R^2 は、アルカリ金属または $-NH_4$ を表し、 R^3 は、H、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、 k 、 l 、 n は、それぞれ0～3、 m は、1～4の自然数であり、且つ $k+l+m+n=4$ である。]

20

【0014】

4. 本発明に係るインク組成物は、前記3記載の銅フタロシアニン系染料が、C. I. ダイレクトブルー86、87及び／又は199であることを特徴とする。

【0015】

5. 本発明に係るインク組成物は、前記2～4のいずれかに記載の金属フタロシアニン系染料が、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～650nmに最大吸収ピークを有する染料であることを特徴とする。

30

【0016】

6. 本発明に係るインク組成物は、前記2～4のいずれかに記載の前記金属フタロシアニン系染料が、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～615nmに最大吸収ピークを有する染料であることを特徴とする。

【0017】

7. 本発明に係るインク組成物は、前記2～4のいずれかに記載の前記金属フタロシアニン系染料が、可視域(400～800nm)における吸収スペクトルが波長590～605nmに最大吸収ピークを有する染料であることを特徴とする。

【0018】

8. 本発明に係るインク組成物は、前記1～7のいずれかに記載のインク組成物において、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、カルボキシル基を1つ有する芳香族化合物及び／又はその塩であることを特徴とする。

40

【0019】

9. 本発明に係るインク組成物は、前記1～8のいずれかに記載のインク組成物において、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩であることを特徴とする。

【0020】

10. 本発明に係るインク組成物は、前記9に記載のインク組成物において、前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基と、 $-OR$

50

基（R：C 1～C 6のアルキル基）とを有する化合物及び／又はその塩であることを特徴とする。

【0021】

11. 本発明に係るインク組成物は、前記10に記載のインク組成物において、前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、ナフタレン骨格にカルボキシル基を一つと、－OR基（R：C 1～C 6のアルキル基）を一つとを有する化合物及び／又はその塩であることを特徴とする。

【0022】

12. 本発明に係るインク組成物は、前記9～11のいずれかに記載のインク組成物において、前記ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、2位にカルボキシル基を有する化合物及び／又はその塩であることを特徴とする。 10

【0023】

13. 本発明に係るインク組成物は、前記12に記載のインク組成物において、前記2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及び／又はその塩が、1－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸、2－ナフトエ酸、3－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸、6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸、3－メトキシ－2－ナフトエ酸、6－メトキシ－2－ナフトエ酸、6－エトキシ－2－ナフトエ酸、6－プロポキシ－2－ナフトエ酸及びそれらの塩の少なくとも一種であることを特徴とする。

【0024】

14. 本発明に係るインク組成物は、前記1、8～13のいずれかに記載のインク組成物において、前記塩が、リチウム塩であることを特徴とする。 20

【0025】

15. 本発明に係るインク組成物は、前記1～14のいずれかに記載のインク組成物において、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩をインク組成物全量に対して0.1～10重量％含んでなることを特徴とする。

【0026】

16. 本発明に係るインク組成物は、前記1～15のいずれかに記載のインク組成物において、前記シアン系染料と、前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有比率が、1：0.5～1：10の範囲であることを特徴とする。

【0027】

17. 本発明に係るインク組成物は、前記1～16のいずれかに記載のインク組成物において、更に、ノニオン系界面活性剤を含んでなることを特徴とする。 30

【0028】

18. 本発明に係るインク組成物は、前記17に記載のノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤であることを特徴とする。

【0029】

19. 本発明に係るインク組成物は、前記17又は18に記載のインク組成物において、ノニオン系界面活性剤をインク組成物全量に対して0.1～5重量％含んでなることを特徴とする。

【0030】

20. 本発明に係るインク組成物は、前記1～19のいずれかに記載のインク組成物において、更に、浸透促進剤を含んでなることを特徴とする。 40

【0031】

21. 本発明に係るインク組成物は、前記20に記載の浸透促進剤が、グリコールエーテルであることを特徴とする。

【0032】

22. 本発明に係るインク組成物は、前記1～21のいずれかに記載のインク組成物において、20℃におけるインク組成物のpHが、8.0～10.5であることを特徴とする。

【0033】

50

23. 本発明に係るインク組成物は、インクジェット記録方法において用いられる前記1～22のいずれかに記載のインク組成物であることを特徴とする。

【0034】

24. 本発明に係るインク組成物は、前記23に記載のインクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法であることを特徴とする。

【0035】

25. 本発明に係るインクジェット記録方法は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として前記1～22のいずれかに記載のインク組成物を使用することを特徴とする。

10

【0036】

26. 本発明に係る記録物は、前記1～24のいずれかに記載のインク組成物を用いて記録された、又は前記25に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明のインク組成物は、水又は、水と水溶性有機溶剤からなる水性媒体中に、少なくともシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含有し、必要に応じ、保湿剤、粘度調整剤、pH調整剤やその他の添加剤を含んでなることができる。

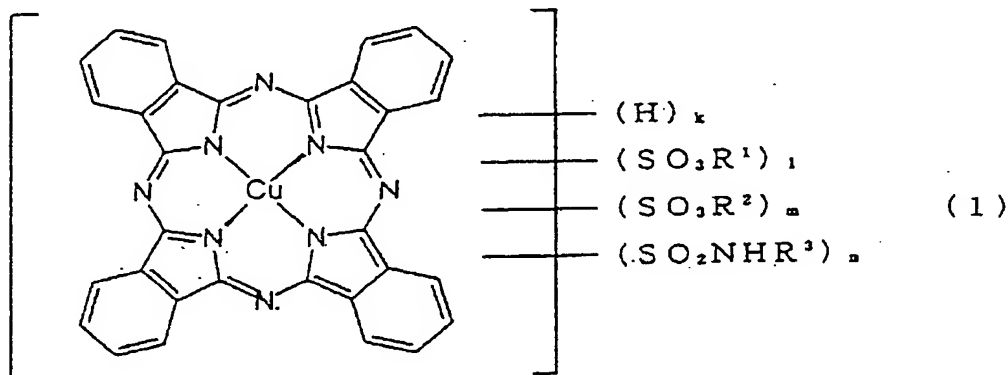
【0038】

本発明のインク組成物で使用されるシアン系染料は、特に限定されるものではないが、特に金属フタロシアニン系染料においてより改善効果があり、更には金属フタロシアニン系染料の中でも銅フタロシアニン系染料において、格段の改善効果が得られるものである。銅フタロシアニン系染料としては、例えば、下記の式(1)で表わされる染料が挙げられる。

20

【0039】

【化3】



30

[式中、R¹は、H、アルカリ金属または-NH₄を表し、R²は、アルカリ金属または-NH₄を表し、R³は、H、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、k、l、nは、それぞれ0～3、mは、1～4の自然数であり、且つk+l+m+n=4である。]

40

【0040】

具体的には、C. I. ダイレクトブルー86、87、199等が挙げられる。これらの染料は、単独であるいは併用して用いることも可能であり、更に上記に示した以外の染料と併用して用いることもできる。

【0041】

一般に、シアン系染料を含有したインク組成物を用いてインクジェット専用記録媒体(特

50

に光沢系記録媒体)等にベタ印刷した場合に、ブロンズ現象が見られることがある。そのようなシアン系染料の中でも、耐光性及び耐ガス性の両方に優れたシアン系染料ほど、それを含有したインク組成物を用いてインクジェット専用記録媒体(特に光沢系記録媒体)等にベタ印刷した場合、ブロンズ現象が強くなる傾向がある。

このような色材に対して、ブロンズ現象がなく、高画質なインクジェット記録物を得るためには、更には、空气中に存在するオゾン、窒素酸化物や硫黄酸化物存在下のような酸化性ガス雰囲気下での変退色を防止できるインクジェット記録物を得るためには、下記のカルボキシル基を有する芳香族化合物を含有せしめることにより達成することができる。

そのようなシアン系染料の具体例としては、C. I. ダイレクトブルー 86, 87, 199等が挙げられる。

10

【0042】

これらの染料の含有量は、染料の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し、0.1~10重量%、好ましくは、0.5~5重量%の範囲である。0.1重量%以上とすることで、記録媒体上での発色性又は画像濃度を確保でき、10重量%以下とすることで、インク組成物の粘度調整が容易となり吐出信頼性や目詰まり性等の特性が容易に確保できる。

【0043】

本発明のインク組成物は、上記のような、シアン系染料を含有したインク組成物を用いてベタ印刷した場合に見られるブロンズ現象を弱めるか、もしくは無くするとともに印刷物堅牢性も改善するために、カルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩を少なくとも1種含有する。カルボキシル基を有する芳香族化合物として、-OR基(R: C1~C6のアルキル基)を有するものを含有する場合には、ブロンズ現象の改善効果が著しく優れるとともに、耐窒素酸化物性においても著しく良好な結果を示す。

20

即ち、本発明においては、水とシアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩を少なくとも1種含有するインク組成物であれば、シアンインク組成物は勿論のこと、例えば、ブラックインク組成物等のシアンとは異なる色のインク組成物であっても、ベタ印刷した場合に見られるブロンズ現象を弱める、もしくは無くすることができる。これら各種のインク組成物を作製するためには、従来公知の他の染料と併用することができる。

【0044】

30

本発明で使用するカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、分子構造中にカルボキシル基を少なくとも1つ有する芳香族化合物又はその塩であればいかなるものでも良いが、カルボキシル基を少なくとも1つナフタレン骨格に有する化合物又はその塩が好ましく、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物又はその塩がより好ましく、さらに好ましいものとしては、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩が挙げられる。2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩の中でもリチウム塩が、耐ブロンズ性の改善の点で特に好ましいばかりでなく、耐目詰り性の点でも好ましい。

また、カルボキシル基を少なくとも1つと-OR基(R: C1~C6のアルキル基)を少なくとも1つをナフタレン骨格に有する化合物又は塩がより好ましく、その中でも2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物又は塩が、耐ブロンズ性の改善の点で特に好ましいばかりでなく、耐窒素酸化物性の点でも好ましい。

40

カルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、具体的には、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-エトキシ-2-ナフトエ酸、3-プロポキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸等及びそれらの塩(特に、リチウム塩)が挙げられる。

カルボキシル基を有する芳香族化合物の塩は、塩の形で添加され、インク中に含有される

50

ことも可能であり、また、カルボキシル基を有する芳香族化合物と塩基とが別々に添加され、インク中に含有されることも可能である。

【0045】

これらのカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有量は、カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の種類、染料の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し、0.1～10重量%、好ましくは、0.5～5重量%の範囲である。

【0046】

本発明のインク組成物においては、シアン系染料とカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の含有比率は、1：0.5～1：10、より好ましくは1：1～1：6の範囲であることが好ましい。1：0.5よりもカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の比率を高くすることで、それらによるブロンズ現象の改善効果が十分に得られ、また、1：10よりもカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の比率を低くすることで、目詰まり信頼性などを容易に確保できる。

【0047】

所定の染料およびカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩の量を安定して溶解させるためには、インク組成物のpH（20℃）は8.0以上であることが好ましい。また、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を考慮すると、インク組成物のpHは10.5以下であることが好ましい。これらの事項をよりよく両立させるためには、インク組成物のpHを8.5～10.0に調整することがより好ましい。

【0048】

本発明のインク組成物は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び／又は糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば、吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させたりすることなく粘度を容易に変更することができる。

水溶性有機溶剤は、溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水よりも小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。

また、糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。

保湿剤は、インク組成物全量に対して5～50重量%、より好ましくは、5～30重量%、さらに好ましくは、5～20重量%の範囲で添加されることが好ましい。5重量%以上であれば、保湿性が得られ、また、50重量%以下であれば、インクジェット記録に用いられる粘度に調整しやすい。

【0049】

また、本発明のインク組成物には、溶剤として含窒素系有機溶剤を含んでなることが好ましい。含窒素系有機溶剤としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられ、中でも、2-ピロリドンが好適に用いられることができる。それらは、単独または2種以上併用して用いられることもできる。

その含有量は、0.5～10重量%が好ましく、さらに好ましくは、1～5重量%である。その含有量を、0.5重量%以上とすることで、添加することによる本発明の色材の溶解性向上を図ることができ、10重量%以下とすることで、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を悪化させることがない。

【0050】

また、本発明のインク組成物には、インクの速やかな定着（浸透性）を得ると同時に、1ドットの真円度を保つのに効果的な添加剤として、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

【0051】

本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。アセチレングリコール系界面活性剤として、具体的には、サーフィノール465、サーフィノール104、オルフィンSTG（以上、日信化学工業（株）製、商品名）等が挙げられる。その添加量は0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%である。添加量を0.1重量%以上とすることで、十分な浸透性を得ることができ、また、5重量%以下とすることで、画像のにじみの発生を防止し易い。

【0052】

さらに、ノニオン系界面活性剤に加えて、浸透促進剤として、グリコールエーテル類を添加することにより、より浸透性が増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣合うカラーインクとの境界のブリードが減少し、非常に鮮明な画像を得ることができる。

【0053】

本発明に用いられるグリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。その添加量は3～30重量%、好ましくは5～15重量%である。添加量が3重量%未満であると、ブリード防止の効果が得られない。また、30重量%を越えると画像のにじみが発生するばかりか、油状分離が起きるためにこれらのグリコールエーテル類の溶解助剤が必要となり、それに伴ってインクの粘度が上昇し、インクジェットヘッドでは吐出が難しくなる。

【0054】

さらに、本発明のインク組成物には、必要に応じて、トリエタノールアミンやアルカリ金属の水酸化物等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロピー剤、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防カビ剤、防錆剤等が添加されてもよい。

【0055】

本発明のインク組成物の調製方法としては、たとえば、各成分を十分混合溶解し、孔径0.8 μ mのメンブランフィルターで加圧濾過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理して調製する方法などがある。

【0056】

次に、上述のインク組成物を用いた本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法はインク組成物を微細孔から液滴として吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方式がとりわけ好適に使用できるが、一般の筆記具用、記録計、ペンプロッター等の用途にも使用できることは言うまでもない。

【0057】

インクジェット記録方式としては、従来公知の方式はいずれも使用でき、特に圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法（電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法）や熱エネルギーを利用する方法においては優れた画像記録を行うことが可能である。

【0058】

【実施例】

次に、本発明の実施例と比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。
なお、本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0059】

[実施例1～21及び比較例1～4]

実施例 1～21 及び比較例 1～4 のインク組成物を表 1-1～表 1-4 に示す配合割合で各成分を混合して溶解させ、孔径 $1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて加圧濾過を行なって、各インク組成物を調製した。

【0060】

【表 1】

表 1-1

		実施例											
色材		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
有機溶剤	C.I.ダイレクトブルー199(*1)	1	1	1	1	1	2.5	1	1	1			
	C.I.ダイレクトブルー199(*2)	—	—	—	—	—	1	—	—	—			
	グリセリン	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
	トリエチレングリコール	5	2	7	2	10	10	7	3	3			
	2ピロリドン	7	—	3	10	—	—	—	—	—			
	オルフィン E1010 (日信化学工業(株)製)	1	1	—	0.5	1	1	1	1	1			
アルカリ	オルフィン STG (日信化学工業(株)製)	—	0.5	0.6	0.3	—	0.1	0.1	0.1	0.1			
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—	10	—	—	—	—			
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10	8	—	10	10	10	10			
	アンモニア水(30%)	2	1	2	1	0.5	2	2	—	—			
	トリエタノールアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			
	水酸化ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—			
耐ブロンス 添加剤	水酸化リチウム(1水和物)	—	—	—	—	—	—	—	—	1			
	2-ナフトエ酸	4	—	—	—	—	—	—	4	4			
	3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	2	—	—	—	—	—	—	—			
	6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	4-ヒドロキシ-安息香酸	—	—	4	2	1	4	—	—	—			
	1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—	4	—	—			
防曇剤	2-ナフトエ酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	1-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	1-プロリン	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	Proxel XL-2 (Avesia(株)製)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
	水	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

単位: 重量%

*1 図 1 に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

*2 図 2 に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

【0061】

【表 2】

表 1.2

色材	実施例	10	11	12	13	14	15
		10	11	12	13	14	15
有機溶剤	C.I.ダイレクトブルー199(*1)	1	1	1	1	1	1
	C.I.ダイレクトブルー199(*2)	—	—	—	—	—	—
	グリセリン	10	10	10	10	10	10
	トリエチレングリコール	5	5	5	5	5	5
	2-ピロリドン	—	—	—	—	—	—
アルカリ	オルフィン E1010(日信化学工業(株)製)	1	1	1	1	1	1
	オルフィン STG(日信化学工業(株)製)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—	—	—
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10	10	10	10
	アンモニア水(30%)	—	—	—	—	—	—
耐ブロンス 添加剤	トリエタノールアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	水酸化ナトリウム	—	—	—	—	—	—
	水酸化ナトリウム(1水和物)	1	1	—	1	1	1
	2-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—
	3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	4	—	—	—	—	—
防腐剤	6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	4	—	—	—	—
	4-ヒドロキシ-安息香酸	—	—	—	—	—	—
	1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	4	—	—
	2-ナフトエ酸ナトリウム	—	—	4.5	—	—	—
	1-ナフトエ酸	—	—	—	—	4	—
水	2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸	—	—	—	—	—	—
	レブリン	—	—	—	—	—	—
	Proxel XL-2(Avecia(株)製)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
単位:重量%		残量	残量	残量	残量	残量	残量

*1 図 1 に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

*2 図 2 に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

【0062】
【表 3】

表 1-3

		比較例			
		1	2	3	4
色材	C.I.ダイレクトブルー199(*1)	1	2.5	—	1
	C.I.ダイレクトブルー199(*2)	—	1	4	—
有機溶剤	グリセリン	10	10	10	10
	トリエチレングリコール	5	2	2	6
	2-ピロリドン	7	10	10	—
	オルフィン D1010(日信化学工業(株)製)	1	0.5	0.5	1
	オルフィン STG(日信化学工業(株)製)	—	0.3	0.3	0.1
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—
アルカリ	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	8	8	10
	アンモニア水(30%)	—	—	—	—
	トリエタノールアミン	0.2	0.2	0.2	0.2
	水酸化ナトリウム	—	—	—	—
	水酸化リチウム(1水和物)	—	—	—	—
	2-ナフトエ酸	—	—	—	—
耐ブロムズ 添加剤	3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	—
	6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	—
	4-ヒドロキシ-安息香酸	—	—	—	—
	1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	—	—	—	—
	2-ナフトエ酸ナトリウム	—	—	—	—
	1-ナフトエ酸	—	—	—	—
	2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸	—	—	—	—
	1-プロリン	—	—	—	4
	Proxel XL-2(Avecia(株)製)	0.3	0.3	0.3	0.3
防腐剤	水	残量	残量	残量	残量

単位:重量% *1 図 1に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

*2 図 2に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

10

20

30

【0.063】
【表4】

表 1-4

		実施例					
		16	17	18	19	20	21
色材	C. I. ダイレクトブルー-199(*1)	2	1	1	2.5	1	2
	C. I. ダイレクトブルー-199(*2)	2			1		2
有機溶剤等	グリセリン	10	10	10	10	10	10
	トリエチレングリコール	10	7	5	2	7	2
	2-ピロリドン			7	5	3	5
	オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1	1	1	1		0.5
	オルフィンD51(日信化学工業(株)製)	0.1			0.5	0.5	0.3
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル						
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10	10	10	10	10	8
アルカリ	アンモニア水(30%)	2	1.2	2	1	0.4	4
	トリエタノールアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
耐ブロンズ 添加剤	2-ナフトエ酸						
	3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸						
	6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸	4					
	4-ヒドロキシ安息香酸		4				
	3-メトキシ-2-ナフトエ酸			4			
	6-メトキシ-2-ナフトエ酸				2		
	6-エトキシ-2-ナフトエ酸					0.1	10
防腐剤	Leuprolin						
	Proxel XL-2(AVECIA(株)製)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量

*1:図1に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

*2:図2に示す分光特性(吸収波長)を有するものを使用。

なお、表中に示すインク組成物の各成分はインク組成物全量に対する各成分の重量%を示し、残量は水である。

【0064】

上記の実施例1～21及び比較例1～4に記載のインク組成物を、インクジェットプリンタEM930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、これの専用カートリッジ(Cyan室)に充填して、インクジェット専用記録媒体(PM写真用紙、専用光沢フィルム:いずれもセイコーエプソン株式会社製)に印字し、各評価を行なった。得られた結果を表2及び表3に示す。

【0065】

〈ブロンズ評価〉

上記のカートリッジを用い、1インチ平米当たり1.5～2.2mgの打ち込み量になるようにベタ印字し得られた印刷物を、光沢度計(PG-1M:日本電色工業株式会社)を用いて測定し(測定角度60°)、光沢度を求めた。印字は、25℃40%RHと35℃60%RHの2つの環境で行った(実施例16～21は25℃40%RHのみ)。得られた光沢度と以下の式から得た値をブロンズの判定基準とした。

【0066】

光沢度(印刷物)－光沢度(記録媒体)

【評価基準】

評価A:15未満

評価B:15以上35未満

評価C:35以上55未満

評価D:55以上

【0067】

〈耐オゾン性評価〉

上記のカートリッジを用い、OD(Optical Density)が、0.9～1.1の範囲に入るように印加Dutyを調整して印刷を行って得られた印刷物を、オゾンウェザーメーターOMS-H型(商品名、(株)スガ試験機製)を用い、24℃、相対湿度60%RH、オゾン濃度2ppmの条件下にて、印刷物を所定時間(6,12時間)

曝露した。

曝露後、それぞれの印刷物のODを、濃度計 (Spectrolino Gretag 社製) を用いて測定し、次式により光学濃度残存率 (ROD) を求め、下記判定基準により、評価した。

【0068】

$$ROD (\%) = (D / D_0) \times 100$$

D: 曝露試験後のOD

D₀: 曝露試験前のOD

(但し、測定条件は、Filter: Red, 光源: D50, 視野角: 2度)

[判定基準]

評価A: RODが90%以上

評価B: RODが80%以上90%未満

評価C: RODが70%以上80%未満

評価D: RODが70%未満

【0069】

《耐目詰り性》

上記の実施例1~15に記載のインク組成物をインクジェットプリンタEM-930C (セイコーエプソン株式会社製) に充填し、10分間連続して印刷し、ノズルからインクが吐出していることを確認後、印字を停止した。ヘッドにキャップをせずにプリンタを、40℃、25%RHの環境に2週間放置した。放置後、ノズルのクリーニング操作を行い、その後印字を行った。カスレ、抜けなどの不良印字がなく、初期と同等の印字が可能となるまでのクリーニング操作の回数で、そのインクの目詰まり特性を評価した。

【0070】

[判定基準]

評価A: 1~5回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価B: 6~10回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価C: 11~15回のクリーニング操作で初期と同等の印字が得られる場合

評価D: 16回以上のクリーニング操作によっても初期と同等の印字は不可能

【0071】

《耐窒素酸化物性の評価》

上記の実施例18~21に記載のインク組成物を充填した上記のカートリッジを用い、OD (Optical Density) が、0.9~1.0の範囲に入るようにDutyを調整して得られた印刷物を、ガス腐食試験機GS-UV型 (商品名、(株)スガ試験機製) を用い、24℃相対湿度60%RH、二酸化窒素濃度10ppmの条件下にて、印刷物を所定時間 (6, 12時間) 曝露した。

曝露後、それぞれの印刷物のCIE-L* a* b* 座標を、濃度計 (Spectrolino Gretag 社製) を用いて測定し、次式により色差 (ΔE) を求め、下記の判定基準により評価した。

【0072】

$$\Delta E = \{ (L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 \}^{1/2}$$

L*, a*, b* : 曝露試験後の各座標値

L₀*, a₀*, b₀* : 曝露試験前の各座標値

[判定基準]

評価A: ΔEが1未満

評価B: ΔEが1以上3未満

評価C: ΔEが3以上6未満

評価D: ΔEが6以上

【0073】

【表5】

表 2

		実施例								
耐ブロンス性	25℃・40%RH	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	35℃・60%RH	A	A	A	A	A	A	B	A	A
耐オゾン性	PM 写真用紙	C	C	B	C	C	B	C	C	A
	6時間	A	A	A	A	A	A	A	A	A
専用光沢フィルム	12時間	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	6時間	A	A	A	A	A	B	A	A	A
耐目詰まり性	12時間	B	B	B	B	B	C	B	B	B
		C	B	B	B	B	C	—	C	A

		実施例								比較例			
耐ブロンプズ性	25℃・40%RH	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	
	35℃・60%RH	A	A	A	A	B	B	B	C	C	B	C	
		A	A	C	A	B	B	B	C	C	B	C	
耐オゾン性	PM 写真用紙	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	—	
	6 時間	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	—	
	12 時間	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	—	
専用光沢フィルム	6 時間	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	—	
	12 時間	A	A	C	A	A	A	A	—	—	—	—	
		A	A	C	A	A	A	A	—	—	—	—	

【0074】
【表6】

10

20

30

40

表3

			実施例					
			16	17	18	19	20	21
耐ブロンズ性	25°C・40%RH		A	B	A	A	B	A
耐オゾン性	PM写真	6時間	A	A	A	A	A	A
	用紙	12時間	B	B	B	B	B	B
	専用光沢	6時間	A	A	A	A	A	A
	フィルム	12時間	B	B	B	B	B	B
耐窒素酸化物性	PM写真	6時間	—	—	A	A	A	A
	用紙	12時間	—	—	A	A	A	A
	専用光沢	6時間	—	—	A	A	A	A
	フィルム	12時間	—	—	A	A	A	A

10

【0075】

【発明の効果】

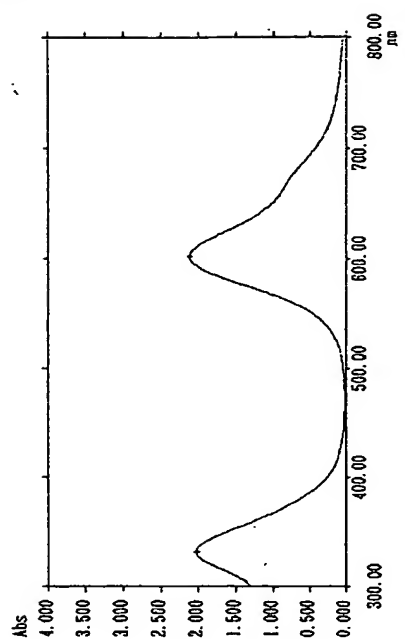
本発明は、以上詳記したとおり、インク組成物にカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を含有させることにより、該インク組成物を用いて記録したものは、印刷物堅牢性（主に耐ガス性、耐光性）に優れ、ブロンズ現象の生じない画像が得られるという優れた効果を奏する。さらに、カルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩として、—OR基（R：C1～C6のアルキル基）を有するものを含有させることにより、耐窒素酸化物性に優れた画像が得られ、かつ、ブロンズ現象を著しく改善することがで 20
きる。

【図面の簡単な説明】

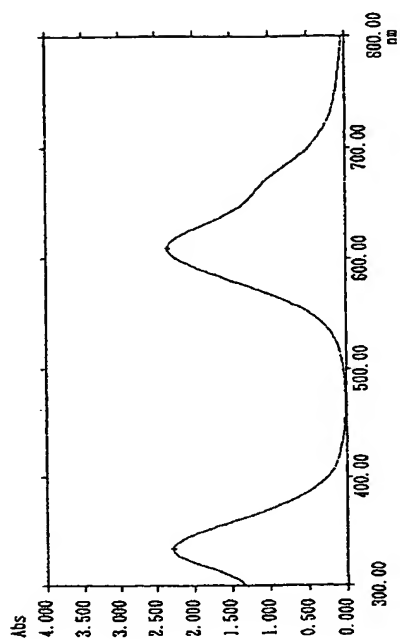
【図1】実施例及び比較例で使用した染料（C. I. ダイレクトブルー199）（*1）の分光特性（吸収波長）を示す図である。

【図2】実施例及び比較例で使用した染料（C. I. ダイレクトブルー199）（*2）の分光特性（吸収波長）を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 黄木 康弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号

セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 北村 和彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号

セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 林 広子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号

セイコーエプソン株式会社内

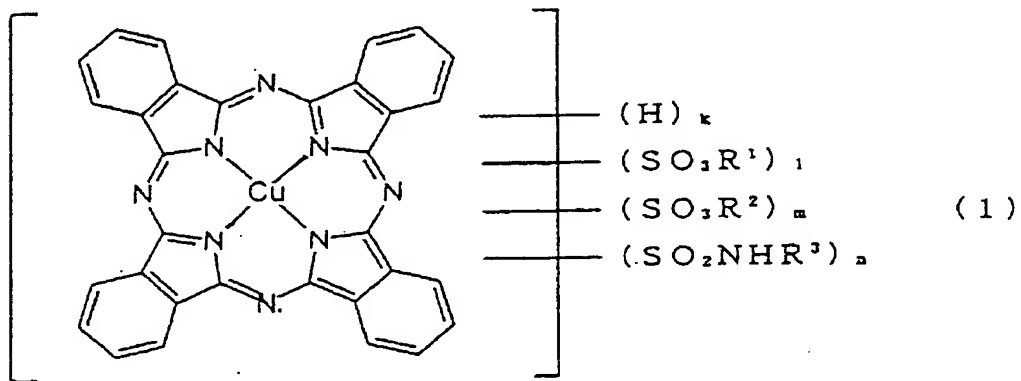
Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA01 BA53 BA56 BA59 BA60 BA62

4J039 BA15 BC13 BC61 BC64 BC69 BC74 BC75 BC79 BE02 BE22

CA06 EA16 EA34 EA35 EA48 GA24

【要約の続き】



【式中、R¹ は、H、アルカリ金属または-NH₄を表し、R² は、アルカリ金属または-NH₄を表し、R³ は、H、置換されても良いアルキル基または置換されても良いアリール基を表す。また、k、l、nは、それぞれ0～3、mは、1～4の自然数であり、且つk+l+m+n=4である。】

【選択図】 なし

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.